

CONCISE EXPLANATION

JP-A-5-16553 (filed by Dainippon Insatsu Co., Ltd.)

discloses an image-forming material which comprises an image-receiving sheet having an image-receiving layer and a heat transfer sheet comprising a support having provided thereon a light-to-heat converting layer and an image-forming layer, wherein image-recording is performed by superposing the image-forming layer in the heat transfer sheet and the image-receiving layer in the image-receiving sheet using thermal heads not irradiation with laser beams, and the contact angle with water of the dye-receiving layer is from 57° to 110° (Tables 2 and 3), however, the same patent does not disclose the contact angle with water of the heat-transfer layer, accordingly, that the ratio of the reflection optical density (OD_r) of the image-forming layer to the layer thickness of the image-forming layer, $OD_r/\text{layer thickness}$ (μm unit) is 1.50 or more, and that the contact angle with water of the image-forming layer and the image-receiving layer is from 7.0 to 120.0° are not disclosed in the same patent at all.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-16553

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/40				
B 4 4 C 1/17	J	9134-3K 8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平3-325059	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月14日	(72)発明者	藤村 秀夫 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平2-404643	(72)発明者	中村 吉徳 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(32)優先日	平2(1990)12月5日	(74)代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 熱転写受像シート

(57)【要約】

【目的】 耐指紋性、耐可塑剤性等の耐油性に優れた画像を与える熱転写受像シートを提供すること。

【構成】 基材シートの少なくとも一方の面に染料受容層を形成してなり、該染料受容層のテトラデカンに対する接触角が10°以上であることを特徴とする熱転写受像シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの少なくとも一方の面に染料受容層を形成してなり、該染料受容層のテトラデカンに対する接触角が 10° 以上であることを特徴とする熱転写受像シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱転写受像シートに関し、更に詳しくは優れた耐油性を有する画像を与える熱転写受像シートの提供を目的とする。

【0002】

【従来の技術】従来、種々の熱転写方法が公知であるが、それらの中で昇華性染料を記録剤とし、これを紙やプラスチックフィルム等の基材シートに担持させて熱転写シートとし、染料受容層を設けた紙やプラスチックフィルム上に各種のフルカラー画像を形成する方法が提案されている。この場合には加熱手段としてプリンターのサーマルヘッドが使用され、極めて短時間の加熱によって3色又は4色の多数の色ドットを熱転写受像シートに転移させ、該多色の色ドットにより原稿のフルカラー画像を再現するものである。

【0003】

【発明が解決しようとしている問題点】上記熱転写方法で使用される受像シートは、紙、合成紙、プラスチックシート等の基材シートの表面に熱可塑性樹脂からなる染料受容層を設けたものである為、該受容層は皮脂、可塑剤、溶剤等の油状物質と親和性が高い。その為画像形成後の受容層面に指が触れると指紋が残ったり、消しゴムや電話コード等の軟質塩化ビニル製品が接触すると、画像を形成している染料に悪影響が生じ、画像品質が劣化するという問題がある。従って、本発明の目的は、耐指紋性、耐可塑剤性等の耐油性に優れた画像を与える熱転写受像シートを提供することである。

【0004】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、基材シートの少なくとも一方の面に染料受容層を形成してなり、該染料受容層のテトラデカンに対する接触角が 10° 以上であることを特徴とする熱転写受像シートである。

【0005】

【作用】受像シートの染料受容層のテトラデカンに対する接触角を 10° 以上とすることによって、耐指紋性、耐可塑剤性等の耐油性に優れた画像を与える熱転写受像シートを提供することが出来る。

【0006】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の熱転写受像シートは、基材シートと、該基材シートの少なくとも一方の面に形成された染料受容層とからなる。本発明で使用する基材シートとしては、合成紙（ポリオレフィン系、ポリ

スチレン系等）、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂又はエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等、セルロース繊維紙、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチックのフィルム又はシート等が使用出来、又、これらの合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルム或いは発泡させた発泡シート等も使用出来特に限定されない。又、上記基材シートの任意の組み合わせによる積層体も使用出来る。代表的な積層体の例として、セルロース繊維紙と合成紙或いはセルロース繊維紙とプラスチックフィルム又はシートとの合成紙が挙げられる。これらの基材シートの厚みは任意でよく、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度の厚みが一般的である。上記の如き基材シートは、その表面に形成する染料受容層との密着力が乏しい場合にはその表面にプライマー処理やコロナ放電処理を施すのが好ましい。上記基材シートの表面に形成する染料受容層は、熱転写シートから移行してくる昇華性染料を受容し、形成された画像を維持する為のものであり、更に本発明ではテトラデカンに対する接触角が 10° 以上となる様に構成する。

【0007】染料受容層を形成する為の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルエステル等のビニルポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体系樹脂、アイオノマー、セルロースジアセテート等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート等が挙げられ、特に好ましいものは、ビニル系樹脂及びポリエステル系樹脂である。

【0008】本発明の熱転写受像シートは前記の基材シートの少なくとも一方の面に、上記の如き樹脂に離型剤等の添加剤を加えたものを、適当な有機溶剤に溶解したり或いは有機溶剤や水に分散した分散体を、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の形成手段により塗布、乾燥及び加熱して染料受容層と離型層とを形成することによって得られる。上記染料受容層の形成に際しては、染料受容層の白色度を向上させて転写画像の鮮明度を更に高める目的で、酸化チタン、酸化亜鉛、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、微粉末シリカ等の顔料や充填剤を添加することが出来る。

【0009】上記染料受容層のテトラデカンに対する接触角を 10° 以上とする方法としては、前記樹脂として撥油性の高い樹脂、例えば、弗素変性樹脂、親水性の高い樹脂等を使用又は併用する方法、受容層の形成に際

し、弗素系の界面活性剤、弗素系樹脂、弗素系オリゴマー、弗素変性シリコンオイル、弗素系シランカップリング剤等の撥油剤を添加する方法或はこれらの化合物を受容層面に薄く塗布する方法、染料受容層中に給油性の高いマイクロシリカ等の充填剤を添加して接触した可塑性剤等を吸収固定する方法等が挙げられる。弗素変性樹脂とは、弗素含有の置換基を側鎖に有するビニルモノマー、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー等と、弗素を含有していないビニルモノマー、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー等との共重合によって得られる。マクロモノマーやラジカル開始剤となりうるジアルコールやジカルボン酸を用いること、アニオン重合等によって得られるグラフトコポリマーやブロックコポリマーを本発明で用いることが出来る。

【0010】具体的な弗素化合物系モノマーやオリゴマーとしては、下記に示す化合物が挙げられる。

$C_7F_{15}CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $C_8F_{17}(CF_2)_{11}OCOC(Me)=CH_2$ 、 $C_7F_{15}CON(Et)(CH_2)_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $C_6F_{13}SO_2N(Me)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(Pr)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(Me)(CH_2)_2OCOC(Me)=CH_2$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(Me)(CH_2)_{18}OCOCH_2CH=CH_2$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_2OCOCH=CH_2)_2$ 、 $HCF_2(CF_2)_7CH_2OCOC(Me)=CH_2$ 、

等のパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル；

$C_7F_{15}CH_2OCH=CH_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH=CH_2$

等の上記と同様のパーフルオロアルキル基を有するビニルエーテル又はアリルエーテル；

$C_8F_{17}SO_2NHCH_2SO_2CH=CH_2$

等の上記(メタ)アクリル酸エステルの場合と同様のパーフルオロアルキル基を有するビニルスルホンが挙げられる〔上記においてMeはメチル基、Etはエチル基及びPrはプロピル基を示す。〕。

【0011】弗素を含有しないモノマーとしては、一般にスチレンやその誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、それらのアルキルエステル、アミド等が挙げられ、2-ヒドロキシエチルアクリレートやメタクリレート等を用

いた場合、ポリマー中に-OH基が存在する為、ポリイソシアネートで硬化させることが出来る。これらの弗素変性樹脂中に、ジメチルシロキサンを鎖を入れることは、弗素を表面に出すことでは効果があり、具体的にはアクリロイル基又はメタクリロイル基を末端に有するポリジメチルシロキサンを共重合する方法又は上記した様にラジカル開始剤となりうるジアルコールと、両末端アルコール基を有するポリジメチルシロキサンとのイソシアネートを介してのウレタン化やラジカル開始剤となりうるジカルボン酸と両末端エポキシ基を有するポリジメチルシロキサンとの反応によってシリコン変性含弗素ポリマーが得られる。更に含弗素シリコン変性樹脂としては、両末端アルコール基を有するポリジメチルシロキサンと含弗素アルコールとをポリイソシアネートによって高分子量化させることによって得られる。含弗素アルコールの具体例としては、下記のもの挙げられる。

【0012】 $C_8F_{17}C_2H_4OH$ 、 $C_6F_{13}C_2H_4OH$ 、 $(CF_3)_2CFC_10F_2C_2H_4OH$ 、 $C_8F_{17}C_2H_4OH$ 、 $C_{10}F_{21}C_2H_4OH$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OH$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(Me)C_2H_4OH$ 、 $(CF_3)_2CHOH$ 。更にメチルヒドロジェンポリシロキサンと含弗素アルキルアリルエーテルやビニルエーテル又は含弗素アクリレート、メタクリレートとを白金触媒下で反応することによっても得られる。

【0013】更にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンとフルオロアルキルシランとの反応によっても、含弗素シリコン変性樹脂が得られる。又、フルオロアルキルシランとしては下記のもの挙げられる。

$CF_3CH_2CH_2Si(OMe)_3$
 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$
 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$
 $CF_3(CH_2)_5CH_2CH_2Si(OMe)_3$
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$
 $CF_3(CH_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_3$
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMeCl_2$
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMe(OMe)_2$

この場合、特にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンのみを組成物として塗布、乾燥後、その塗膜上にフルオロアルキルシランをメタノール溶液で塗工し、乾燥及び加熱することによっても得られる。以上の如く形成される染料受容層は任意の厚さでよいが、一般的には1~50 μm の厚さである。又、この様な染料受容層は連続被覆であるのが好ましいが、樹脂エマルジョンや樹脂分散液を使用して、不連続の被覆として形成してもよい。

【0014】又、本発明の受像シートは、基材シートを適宜選択することにより、熱転写記録可能な被熱転写シート、カード類、透過型原稿作成用シート等の各種用途に適用することも出来る。更に、本発明の受像シートは

必要に応じて基材シートと染料受容層との間にクッション層を設けることが出来、この様なクッション層を設けることによって、印字時にノイズが少なく画像情報に対応した画像を再現性良く転写記録することが出来る。クッション層を構成する材質としては、例えば、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ブタジエンラバー、エポキシ樹脂等が挙げられる。クッション層の厚さは2~20 μ m程度が好ましい。

【0015】又、基材シートの裏面に滑性層を設けることも出来る。滑性層の材質としては、メチルメタクリレート等のメタクリレート樹脂若しくは対応するアクリレート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂等が挙げられる。更に、受像シートに検知マークを設けることも可能である。検知マークは熱転写シートと受像シートとの位置決めを行う際に極めて便利であり、例えば、光電管検知装置により検知しうる検知マークを基材シートの裏面等に印刷等により設けることが出来る。

【0016】上記の如き本発明の熱転写受像シートを使用して熱転写を行う際に使用する熱転写シートは、紙や*20

塗工液組成：

下記表1の樹脂

アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)

エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)

下記表1の溶剤

*ポリエステルフィルム上に昇華性染料を含む染料層を設けたものであり、従来公知の熱転写シートはいずれも本発明でそのまま使用することが出来る。又、熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段がいずれも使用出来、例えば、サーマルプリンター（例えば、(株)日立製作所製、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって、記録時間をコントロールすることにより、5~100mJ/mm²程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することが出来る。

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

【0017】実施例1~7比較例1~6

基材シートとして合成紙(ユポ-FRG-150、厚さ150 μ m、王子油化製)を用い、この一方の面に下記第1表の組成の塗工液をバーコーターにより乾燥時10.0g/m²になる割合で塗布し、ドライヤーで仮乾燥後、100℃のオープン中で30分間乾燥して染料受容層を形成して本発明及び比較例の受像シートを得た。

50部

10部

10部

400部

【0018】

【表1】

	樹 脂	溶 剤
実施例1	ポリビニルアルコール	水
実施例2	ポリカーボネート	塩化メチレン
実施例3	ポリスチレン	トルエン
実施例4	塩化ビニル・アクリル・テトラフルオロメタクリレート共重合体	トルエン/MEK (1/1)
実施例5	塩化ビニル・アクリル・トリフルオロエチルメタクリレート共重合体	トルエン/MEK (1/1)
実施例6	塩化ビニル・アクリル共重合体の1%スルホン化物のナトリウム塩	トルエン/MEK (1/1)
実施例7	塩化ビニル・アクリル共重合体の1%リン酸化物のナトリウム塩	トルエン/MEK (1/1)
比較例1	ポリエステル	トルエン
比較例2	ポリアミド	トルエン/IPA (1/1)
比較例3	塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	トルエン
比較例4	トリ酢酸セルロース	塩化メチレン/EtOH (9/1)
比較例5	ポリウレタンエマルジョン	水
比較例6	塩化ビニル・アクリル共重合体	トルエン/MEK (1/1)

【0019】実施例8

40*明の受像シートを得た。

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして本発*

塗工液組成：

ポリエステル（バイロン600、東洋紡績製）	50部
アミノ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業製）	10部
エポキシ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業製）	10部
弗素系界面活性剤（フロラードFC-430、住友3M製）	0.5部
トルエン	400部

【0020】実施例9

した以外は実施例1と同様にして本発明の受像シートを得た。

下記塗工液Aを使用して受容層を形成後、その表面の下

記塗工液Bを固形分0.5g/m²の割合で塗工し乾燥 50

塗工液組成A:

ポリエステル (パイロン600、東洋紡績製)	50部
アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)	10部
エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)	10部
トルエン	400部

塗工液組成B:

弗素系界面活性剤 (フロラードFC-430、住友3M製)	0.5部
トルエン	400部

【0021】比較例7

*例の受像シートを得た。

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして比較*10

塗工液組成:

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (#1000A、電気化学工業製)	50部
ポリエステル (パイロン600、東洋紡績製)	50部
アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)	10部
エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)	10部
トルエン	400部

【0022】実施例10

※明の受像シートを得た。

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして本発※

塗工液組成:

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (#1000A、電気化学工業製)	50部
ポリエステル (パイロン600、東洋紡績製)	50部
アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)	10部
エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)	10部
弗素系樹脂 (サーフロンS-382、旭硝子製)	0.5部
トルエン	400部

【0023】実施例11

★明の受像シートを得た。

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして本発★

塗工液組成:

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (#1000A、電気化学工業製)	50部
ポリエステル (パイロン600、東洋紡績製)	50部
アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)	10部
エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)	10部
弗素系樹脂 (サーフロンS-382、旭硝子製)	0.25部
トルエン	400部

【0024】比較例8

☆明の受像シートを得た。

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして本発☆

塗工液組成:

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (#1000A、電気化学工業製)	50部
ポリエステル (パイロン600、東洋紡績製)	50部
アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業製)	10部
エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業製)	10部
トルエン	400部

一方、下記組成の染料層形成用塗工液を調製し、背面に耐熱処理を施した4.5 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥塗布量が1.0g/m²になる様にワイヤーバーにより塗布及び乾燥し、更に背面にシ◆

◆リコーンオイル (X-41・4003A、信越シリコーン製) をスポイトで数滴滴下後、全面に広げて背面処理コートを行い、熱転写シートを得た。

塗工液組成:

分散染料 (カヤセットブルー714、日本化薬製)	7部
ポリビニルブチラール樹脂 (BX-1、積水化学製)	35部
メチルエチルケトン/トルエン (重量比1/1)	90部

【0025】上記の熱転写シートと前記の本発明及び比較例の熱転写受像シートとを、夫々の染料層と染料受容面とを対向させて重ね合せ、サーマルヘッドを用いて、出力1W/ドット、パルス幅0.3～0.45msec、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行いシ*

*アン画像を形成した後、画像面の接触角、耐指紋性、耐可塑性を調べ下記表2の結果を得た。

【0026】

【表2】

	接触角		耐油性	
	テトラデカン	水	耐指紋性	耐可塑性
実施例1	37°	57°	○	○
実施例2	29°	103°	○	○
実施例3	32°	106°	○	○
実施例4	18°	103°	○	○
実施例5	12°	101°	○	○
実施例6	29°	100°	○	○
実施例7	20°	102°	○	△
実施例8	48°	96°	○	○
実施例9	63°	98°	○	○
実施例10	60°	79°	○	○
実施例11	49°	86°	○	○
比較例1	4°	75°	×	△
比較例2	5°	92°	×	×
比較例3	4°	78°	×	×
比較例4	3°	57°	×	×
比較例5	9°	80°	×	×
比較例6	5°	97°	×	×
比較例7	8°	92°	×	×
比較例8	7°	92°	×	×

【0027】接触角：撥水性の時は水を、撥油性の時はテトラデカンを用いた。テトラデカンを選んだ理由は20℃付近で安定していること（沸点や融点がないこと）で、他にシクロデカン等でもよい。その液滴を使って協和界面科学株式会社のCD-D型接触角計を用いて測定した。

耐指紋性：顔の皮脂を指につけ画像に押し当てた後、5

0℃で16時間放置後画像面を評価した。

○：指紋が認められず

△：指紋がやや認められる

×：指紋が明瞭に認められる

耐可塑性：ワセリンにジオクチルフタレートを10%添加混合したものを画像面に塗り付けた後、40℃で48時間放置後画像面を評価した。

○：変化なし

△：やや褪色する

*×：著しく褪色する

* 【0028】実施例12

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、KS-1）	100部
離型性シリコーン（信越化学製、X-62-1212）	20部
弗素樹脂（旭硝子製、ルミフロンLF200）	10部
イソシアネート（日本ポリウレタン製、コロネートHK）	0.9部
ジブチルスズジラウレート	3.5×10^{-5} 部
シリコーン硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
MEK／トルエン（1／1）	600部

基材フィルムとして、合成紙（ユポFRG-150、厚さ150 μ m、王子油化製）を用い、上記組成の塗工液をバーコーターにより、乾燥時5.0g/m²になる様塗布及び乾燥し、本発明の受像シートを得た。

※実施例12における塗工液に代えて下記塗工液を使用し、他は実施例12と同様にして本発明の受像シートを得た。

【0029】（実施例13）

実施例13～26

※

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、KS-1）	100部
離型性シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
シリコーン硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素樹脂（旭硝子製、ルミフロンLF200）	10部
MEK／トルエン（1／1）	600部

（実施例14）

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、KS-1）	100部
離型性シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
シリコーン硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素含有アクリル樹脂（日本油脂製、モディパーF200）	20部
MEK／トルエン（1／1）	600部

【0030】（実施例15）

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、KS-1）	100部
離型性シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
シリコーン硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素含有アクリル樹脂（日本油脂製、モディパーF200）	20部
イソシアネート（日本ポリウレタン製、コロネートHK）	0.9部
ジブチルスズジラウレート	3.5×10^{-3} 部
MEK／トルエン（1／1）	600部

（実施例16）実施例14のモディパーF200をモデ★イパーFS710とした。

イパーFS710とした。

【0031】（実施例18）

（実施例17）実施例15のモディパーF200をモデ★40

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（KS-1、積水化学製）	100部
離型性シリコーン（X-62-1212、信越化学工業製）	20部
シリコーン硬化触媒（Cat PL50T、信越化学工業製）	1部
含弗素アルコール（ユニセーフHFA-5635、日本油脂製）	5部
アルコール変性ジメチルシロキサン（BY-16-005、東芝シリコーン製）	4部
コロネートHK	10部
ジブチルスズジラウレート	5×10^{-3} 部
MEK／トルエン（1／1）	600部

【0032】(実施例19)

塗工液組成:

ポリビニルアセトアセタール (KS-1、積水化学製)	100部
メチルヒドロジェンポリシロキサン (BY-16-805、東レシリコン製)	10部
シリコン硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
アリルヘキサフルオロイソプロピルエーテル	5部
MEK/トルエン (1/1)	600部

(実施例20) 実施例19のアリルヘキサフルオロイソプロピルエーテルをアリルペンタデカフルオロオクチルエーテルとした。
*プロピルエーテルを含弗素アルキルアクリレートとし、含弗素アルキルアクリレートは、共栄社油脂製のFA-108とした。

(実施例21) 実施例19のアリルヘキサフルオロイソ* 【0033】(実施例22)

塗工液組成:

ポリビニルアセトアセタール (KS-1、積水化学製)	100部
離型性シリコン (X-62-1212、信越化学工業製)	20部
シリコン硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	20部
含弗素アルキルアクリレート (FA-108、共栄社油脂製)	10部
光硬化触媒 (イルガキュア183、チバガイギー製)	8部
MEK/トルエン (1/1)	600部

上記組成の塗工液を塗布及び乾燥後、20mJ/m²のUV光で3回露光し硬化塗膜を得た。 ※(実施例23)

塗工液組成:

ポリビニルアセトアセタール (KS-1、積水化学製)	100部
離型性シリコン (X-62-1212、信越化学工業製)	20部
シリコン硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
フルオロアルキルシラン (XC95-470、東芝シリコン製)	4部
シラノール変性ジメチルポリシロキサン (YF 3057、東芝シリコン製)	12部
MEK/トルエン (1/1)	600部

【0034】(実施例24) 実施例23のフルオロアルキルシランXC95-470を、XC95-471とした。

(実施例25) 実施例23のフルオロアルキルシランを除いた組成で、予め塗工及び乾燥し、フルオロアルキルシラン (XC-95-470、東芝シリコン製) のメタノール溶液を塗布及び乾燥した後、120℃で15分間キュアリングした。 ★

★(実施例26) 実施例23のフルオロアルキルシランXC95-470を、XC95-471とした。

【0035】以下実施例12~26までのポリビニルアセトアセタール樹脂を、ポリエステル樹脂とした。

実施例27~41

実施例12における塗工液に代えて下記塗工液を使用し、他は実施例12と同様にして本発明の受像シートを得た。

塗工液組成:

ポリエステル樹脂 (パイロン200、東洋紡製)	100部
離型性シリコン (X-62-1212、信越化学工業製)	10部
シリコン硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	0.5部

以下は実施例12~26と同様。一方、下記組成の染料層形成用塗工液を調製し、背面に耐熱処理を施した4.5μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥塗布量が1.0g/m²になる様にワイヤーバーに☆

☆塗布及び乾燥し、更に背面にシリコンオイル (X-41-4003A、信越シリコン製) をスポイトで数滴滴下後、全面に広げて背面処理コートを行い、熱転写シートを得た。

塗工液組成:

分散染料 (カヤセットブルー714、日本化薬製)	7部
ポリビニルブチラール樹脂 (BX-1、積水化学製)	35部
メチルエチルケトン/トルエン (重量比1/1)	90部

【0036】上記の熱転写シートと前記の本発明及び比較例の熱転写受像シートとを、夫々の染料層と染料受容面とを対向させて重ね合せ、サーマルヘッドを用いて、出力1W／ドット、パルス幅0.3～0.45msec、ドット密度6ドット／mmの条件で印字を行いシ*

*アン画像を形成した後、画像面の接触角、耐指紋性、耐可塑剤性を調べ下記表3の結果を得た。

【0037】

【表3】

	接触角		耐油性	
	テトラデカン	水	耐指紋性	耐可塑剤性
実施例 12	19°	99°	○	△
実施例 13	16°	98°	○	△
実施例 14	70°	108°	○	○
実施例 15	69°	107°	○	○
実施例 16	25°	104°	○	○
実施例 17	26°	103°	○	○
実施例 18	34°	102°	○	○
実施例 19	40°	105°	○	△
実施例 20	45°	108°	○	△
実施例 21	43°	103°	○	△
実施例 22	60°	109°	○	○
実施例 23	53°	103°	○	△
実施例 24	62°	102°	○	△
実施例 25	59°	109°	○	○
実施例 26	65°	110°	○	○
実施例 27	13°	90°	○	△
実施例 28	17°	95°	○	△
実施例 29	63°	105°	○	○
実施例 30	64°	104°	○	○
実施例 31	22°	100°	○	○

【0038】

【表4】表3の続き

	接触角		耐油性	
	テトラデカン	水	耐指紋性	耐可塑剤性
実施例 32	24°	101°	○	○
実施例 33	30°	103°	○	○
実施例 34	39°	103°	○	△
実施例 35	42°	105°	○	○
実施例 36	40°	103°	○	△
実施例 37	63°	108°	○	○
実施例 38	50°	100°	○	△
実施例 39	52°	102°	○	△
実施例 40	57°	105°	○	○
実施例 41	55°	103°	○	○

【0039】接触角：撥水性の時は水を、撥油性の時はテトラデカンを用いた。テトラデカンを選んだ理由は20℃付近で安定していること（沸点や融点がないこと）で、他にシクロデカン等でもよい。その液滴を使って協和界面科学株式会社のC-D型接触角計を用いて測定した。

耐指紋性：顔の皮脂を指につけ画像に押し当てた後、50℃で16時間放置後画像面を評価した。

○：指紋が認められず

△：指紋がやや認められる

×：指紋が明瞭に認められる

耐可塑剤性：ワセリンにジオクチルフタレートを10%*

*添加混合したものを画像面に塗り付けた後、40℃で48時間放置後画像面を評価した。

○：変化なし

△：やや褪色する

×：著しく褪色する

【0040】

【効果】以上の如き本発明によれば、受像シートの染料受容層のテトラデカンに対する接触角を10°以上とすることによって、耐指紋性、耐可塑剤性等の耐油性に優れた画像を与える熱転写受像シートを提供することが出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成3年12月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】又、本発明の受像シートは、基材シートを適宜選択することにより、熱転写記録可能な被熱転写シート、カード類、透過型原稿作成用シート等の各種用途に適用することも出来る。更に、本発明の受像シートは必要に応じて基材シートと染料受容層との間にクッション層を設けることが出来、この様なクッション層を設けることによって、印字時にノイズが少なく画像情報に対

応した画像を再現性良く転写記録することが出来る。クッション層を構成する材質としては、例えば、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ブタジエンラバー、エポキシ樹脂等が挙げられ、特に発泡性を有する発泡ポリエチレン樹脂や発泡ポリプロピレン樹脂が好ましい。クッション層の厚さは2～20μm程度が好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記の如き本発明の熱転写受像シートを使

用して熱転写を行う際に使用する熱転写シートは、紙やポリエステルフィルム上に昇華性染料を含む染料層を設けたものであり、従来公知の熱転写シートはいずれも本発明でそのまま使用することが出来る。又、熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の熱ペン、熱板、サーマルヘッド、レーザー等の付与手段がいずれも使用出来、例えば、サーマルプリンター（例えば、（株）日立製作所製、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって、記録時間をコントロールすることにより、 $5 \sim 100 \text{ mJ/mm}^2$ 程度の熱エネルギーを付与

塗工液組成：

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（#1000A、電気化学工業製）	50部
ポリエステル（バイロン600、東洋紡績製）	50部
アミノ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業製）	10部
エポキシ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業製）	10部
トルエン	400部

一方、下記組成の染料層形成用塗工液を調製し、背面に耐熱処理を施した $4.5 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥塗布量が 1.0 g/m^2 になる様にワイヤーバーにより塗布及び乾燥し、更に背面にシ

塗工液組成：

分散染料（カヤセットブルー714、C. I. ソルベントブルー63、日本化薬製）	7部
ポリビニルブチラル樹脂（BX-1、積水化学製）	4.5部
メチルエチルケトン／トルエン（重量比1／1）	90部

【提出日】平成3年12月3日

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】接触角：撥水性の時は水を、撥油性の時はテトラデカンを用いた。テトラデカンを選んだ理由は、接触角測定時に安定な物質であること（蒸発速度が小さいこと、受容層樹脂と結合を起こさないこと、受容層樹脂を溶解しないこと、室温20℃付近で沸点や融点がなく安定である。）ことで、他のシクロデカン等でもよい。その液滴を使って協和界面科学株式会社のFACE接触計（コンタクトングルメーター）CA-D型を用いて滴定法で測定した。

耐指紋性：顔の皮脂を指につけ画像に押し当てた後、5

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、エスレックKS-1）	100部
<u>触媒硬化型</u> シリコーン（信越化学製、X-62-1212）	20部
弗素樹脂（旭硝子製、ルミフロンLF200）	10部
イソシアネート（日本ポリウレタン製、コロネートHK）	0.9部
ジブチルスズジラウレート	3.5×10^{-2} 部
<u>白金系</u> 硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	2部
MEK／トルエン（1／1）	600部

基材フィルムとして、合成紙（ユボFRG-150、厚

することによって所期の目的を十分に達成することが出来る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】比較例8

下記塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして本発明の受像シートを得た。

リコーンオイル（X-41-4003A、信越シリコーン製）をスポイトで数滴滴下後、全面に広げて背面処理コートを行い、熱転写シートを得た。

0℃で16時間放置後画像面を評価した。

○：指紋が認められず

△：指紋がやや認められる

×：指紋が明瞭に認められる

耐可塑性：ワセリンにジオクチルフタレート 10% 添加混合したものを画像面に塗り付けた後、40℃で48時間放置後画像面を評価した。

○：変化なし

△：やや褪色する

×：著しく褪色する

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例12

さ150 μm 、王子油化製）を用い、上記組成の塗工液

をバーコーターにより、乾燥時5.0g/m²になる様
塗布及び乾燥し、本発明の受像シートを得た。

実施例13～26

実施例12における塗工液に代えて下記塗工液を使用
し、他は実施例12と同様にして本発明の受像シートを
得た。

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、 <u>エスレックKS-1</u> ）	100部
触媒硬化型シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
白金系硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素樹脂（旭硝子製、ルミフロンLF200）	10部
MEK／トルエン（1／1）	600部

（実施例14）

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、 <u>エスレックKS-1</u> ）	100部
触媒硬化型シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
白金系硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素含有アクリル樹脂（日本油脂製、モディパーF200）	20部
MEK／トルエン（1／1）	600部

【提出日】平成3年12月3日

【補正方法】変更

【手続補正7】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0030】（実施例15）

【補正対象項目名】0030

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（積水化学製、 <u>エスレックKS-1</u> ）	100部
触媒硬化型シリコーン（信越化学工業製、X-62-1212）	20部
白金系硬化触媒（信越化学工業製、Cat PL50T）	1部
弗素含有アクリル樹脂（日本油脂製、モディパーF200）	20部
イソシアネート（日本ポリウレタン製、コロネートHK）	0.9部
ジブチルスズジラウレート	3.5×10 ⁻² 部
MEK／トルエン（1／1）	600部

（実施例16）実施例14のモディパーF200をモデ
イパーFS710とした。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

（実施例17）実施例15のモディパーF200をモデ
イパーFS710とした。

【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正8】

【0031】（実施例18）

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール（ <u>エスレックKS-1</u> 、積水化学製）	100部
触媒硬化型シリコーン（X-62-1212、信越化学工業製）	20部
白金系硬化触媒（Cat PL50T、信越化学工業製）	2部
含弗素アルコール（ユニセーフHFA-5635、日本油脂製）	5部
アルコール変性ジメチルシロキサン（BY-16-005、東芝シリコーン製）	4部
コロネートHK	10部
ジブチルスズジラウレート	5×10 ⁻² 部
MEK／トルエン（1／1）	600部

【提出日】平成3年12月3日

【補正方法】変更

【手続補正9】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0032】（実施例19）

【補正対象項目名】0032

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール (エスレックKS-1、積水化学製)	100部
メチルヒドロジェンポリシロキサン (BY-16-805、東レシリコン製)	10部
白金系硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
アリルヘキサフルオロイソプロピルエーテル	5部
MEK/トルエン (1/1)	600部

(実施例20) 実施例19のアリルヘキサフルオロイソプロピルエーテルをアリルペンタデカフルオロオクチルエーテルとした。

(実施例21) 実施例19のアリルヘキサフルオロイソプロピルエーテルを含弗素アルキルアクリレートとした。含弗素アルキルアクリレートは、共栄社油脂製のFA-108とした

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】(実施例22)

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール (エスレックKS-1、積水化学製)	100部
触媒硬化型シリコーン (X-62-1212、信越化学工業製)	20部
白金系硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	20部
含弗素アルキルアクリレート (FA-108、共栄社油脂製)	10部
光硬化開始剤 (イルガキュア183、チバガイギー製)	8部
MEK/トルエン (1/1)	600部

上記組成の塗工液を塗布及び乾燥後、 $20\text{mJ}/\text{m}^2$ のUV光で3回露光し硬化塗膜を得た。(実施例23)

塗工液組成：

ポリビニルアセトアセタール (エスレックKS-1、積水化学製)	100部
触媒硬化型シリコーン (X-62-1212、信越化学工業製)	20部
白金系硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	1部
フルオロアルキルシラン (XC95-470、東芝シリコーン製)	4部
シラノール変性ジメチルポリシロキサン (YF 3057、東芝シリコーン製)	12部
MEK/トルエン (1/1)	600部

【提出日】平成3年12月3日

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】以下実施例12～26までのポリビニルアセトアセタール樹脂を、ポリエステル樹脂とした。

実施例27～41

実施例12における塗工液に代えて下記塗工液を使用し、他は実施例12と同様にして本発明の受像シートを得た。

塗工液組成：

ポリエステル樹脂 (バイロン200、東洋紡製)	100部
触媒硬化型シリコーン (X-62-1212、信越化学工業製)	10部
白金系硬化触媒 (Cat PL50T、信越化学工業製)	0.5部
MEK/トルエン (重量比1/1)	600部

一方、下記組成の染料層形成用塗工液を調製し、背面に耐熱処理を施した $4.5\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥塗布量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ になる様にワイヤーバーにより塗布及び乾燥し、更に背面にシ

リコーンオイル (X-41・4003A、信越シリコーン製) をスポイトで数滴滴下後、全面に広げて背面処理コートを行い、熱転写シートを得た。

塗工液組成：

分散染料 (カヤセットブルー714、C. I. ソルベントブルー63、日本化薬製)	7部
---	----

ポリビニルブチラール樹脂 (エスレックBX-1、積水化学製)
メチルエチルケトン／トルエン (重量比1／1)

4. 5部

90部

【提出日】平成3年12月3日

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】接触角：撥水性の時は水を、撥油性の時はテトラデカンを用いた。テトラデカンを選んだ理由は、接触角測定時に安定な物質であること（蒸発速度が小さいこと、受容層樹脂と結合を起こさないこと、受容層樹脂を溶解しないこと、室温20℃付近で沸点や融点がなく安定である。）ことで、他のシクロデカン等でもよい。その液滴を使って協和界面科学株式会社のFACE

接触計（コンタクトングルメーター）CA-D型を用いて滴定法で測定した。

耐指紋性：顔の皮脂を指につけ画像に押し当てた後、50℃で16時間放置後画像面を評価した。

○：指紋が認められず

△：指紋がやや認められる

×：指紋が明瞭に認められる

耐可塑剤性：ワセリンにジオクチルフタレートを10%添加混合したものを画像面に塗り付けた後、40℃で48時間放置後画像面を評価した。

○：変化なし

△：やや褪色する

×：著しく褪色する